

НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

NANOMATERIALS AND NANOTECHNOLOGY

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2016. Т. 19, № 3. С. 204–209.
ISSN 1609-3577. DOI: 10.17073/1609-3577-2016-3-204-209

УДК 620.22-022.532

О СЕНСОРНОЙ АКТИВНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, МОДИФИЦИРОВАННЫХ КАРБОКСИЛЬНОЙ, АМИННОЙ И НИТРОГРУППАМИ, В ОТНОШЕНИИ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2016 г. Н. П. Борознина, И. В. Запороцкова
Волгоградский государственный университет,
Университетский просп., д. 100, Волгоград, 400062, Россия

Введение

В настоящее время основу прорыва в электронной технике и наноэлектронике может обеспечить разнообразие новых механических, электрических и магнитных свойств самых перспективных на сегодняшний день наноматериалов — углеродных нанотрубок (УНТ). Помимо необычных электронных свойств [1, 2], УНТ обладают высокой сорбционной активностью [3]. Эта особенность делает возможным их применение в качестве элементов (зондов) химических и биологических сенсоров, принимая во внимание их проводящее состояние [4–6]. В ряде работ обсуждаются газовые сенсоры на основе чистых УНТ, а также УНТ, модифицированные функциональными группами [7–11]. Модификация УНТ функциональными группами изменяет электронные свойства нанотрубок и повышает селектив-

ность и ответ на конкретные газы или молекулы.

В качестве сенсоров могут выступать устройства, использующие гранично-модифицированные УНТ, например атомно-силовой микроскоп, на острие которого расположена нанотрубка со специально подобранной функциональной группой. Большинство работ основано на использовании карбоксильной —COOH-группы. Так, в работе [12] экспериментально были получены УНТ, одна из границ которых модифицирована присоединенной к ней карбоксильной группой.

Помимо карбоксильной группы, используя методы органической химии, можно осуществлять модифицирование УНТ другими функциональными группами, например достаточно распространенной и изученной аминной группой NH_2 . Реакционная способность последней обусловлена наличием неподеленной пары электронов,

Обобщены результаты теоретического изучения сенсорной активности наносистем на основе углеродной нанотрубки, модифицированной функциональной группой (карбоксильной, аминной, нитрогруппой) в отношении некоторых металлических атомов и ионов, выполненного с использованием полумпирической расчетной схемы MNDO и теории функционала плотности DFT. Рассмотрен механизм присоединения функциональных групп к открытой границе однослойных углеродных нанотрубок типа *zig-zag* для образования химически активного сенсорного зонда на их основе и взаимодействие построенных таким образом зондов с атомами и ионами калия, натрия, лития. Проведен сравнительный анализ активности сенсорных наносистем в отношении выбранных элементов и сделан вывод о выборе наиболее предпочтительной функциональной группы для модифицирования углеродных нанотрубок, которые могут быть использованы в качестве сенсорных зондов для идентификации атомов и ионов калия, лития и натрия, в том числе присутствующих в солях и щелочах.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, сенсорные свойства, квантово-химические расчеты, функциональные группы, щелочные металлы

Борознина Наталья Павловна — кандидат физ.-мат. наук, доцент кафедры судебной экспертизы и физического материаловедения, e-mail: polikarpova.natalya@volsu.ru;
Запороцкова Ирина Владимировна — доктор физ.-мат. наук, профессор, директор института приоритетных технологий, e-mail: irinazaporoskova@gmail.com

или нитрогруппой NO_2 , которая является одной из самых сильных электронно-акцепторных групп. В работе [13] экспериментально исследовали чувствительность —NH_2 -функционализированных однослойных УНТ к газу NO_2 . Аминогруппа играет роль переносчика заряда в полупроводящей функционализированной системе.

Ранее были изучены механизмы присоединения функциональных групп —COOH [14] и —NH_2 [15]

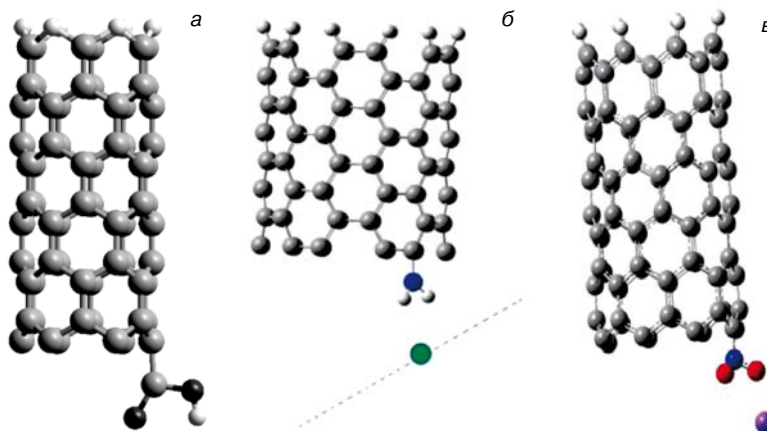


Рис. 1. Молекулярный кластер полубесконечной УНТ с модифицирующими границу функциональными группами —COOH (а), —NH_2 (б) и —NO_2 (в)

Fig. 1. Molecular cluster of a semiinfinite carbon nanotube with boundary-modifying functional groups (a) —COOH , (б) —NH_2 and (в) —NO_2

к углеродному тубулену и исследована активность таких модифицированных систем в отношении атомов и ионов щелочных металлов. Не менее важным и интересным представляется изучение реализации граничной функционализации УНТ нитрогруппой, а также сравнительный анализ сенсорной активности зонда на основе полученных наносистем в отношении этих же металлов.

Ниже представлены сравнительные результаты теоретического исследования механизма присоединения функциональных карбоксильной, аминной и нитрогрупп к открытой границе полупроводящей однослойной УНТ для подтверждения возможности образования химически активного зонда. Рассмотрены процессы взаимодействия построенных гранично-модифицированных систем с атомами и ионами некоторых металлов. Кроме того, проведен анализ процессов сканирования произвольных поверхностей, содержащих атомы или ионы металлов, полученным зондом и определена наиболее активная функциональная группа для использования в качестве сенсорной зондовой системы в отношении выбранных частиц. Расчеты выполнены в рамках модели молекулярного кластера с использованием известных расчетных методов: полуэмпирического квантово-химического расчетного метода MNDO [16, 17] и метода DFT [18—20], являющихся одними из наиболее широко используемых и универсальных методов.

Таблица 1

**Характеристики процесса
присоединения атомов натрия, калия, лития к краевым
атомам функционализирующей группы**
[Parameters of sodium, potassium and lithium atom binding
to edge atoms of functional group]

Межатомная связь	$r_{\text{вз}}$, нм	$E_{\text{вз}}$, эВ		Заряд на атомах металлов
		MNDO	DFT	
Группа —COOH:				
Na—O	0,22	−4,23	−3,21	+0,7
Na—H	0,18	−3,03	−1,77	+0,7
K—O	0,25	−4,00	−4,30	+0,4
K—H	0,18	−2,41	−1,04	+0,4
Li—O	0,20	−5,45	−4,39	+0,9
Li—H	0,19	−5,90	−4,62	+0,9
Группа —NH ₂ :				
Na—H	0,16	−1,90	−2,43	+0,7
K—H	0,16	−3,60	−3,22	+0,4
Li—H	0,18	−1,17	−1,0	+0,7
Группа —NO ₂ :				
Na—O	0,23	−3,07	−3,24	+0,7
K—O	0,28	−3,26	−4,02	+0,7
Li—O	0,21	−1,97	−2,12	+0,7
Обозначения: $r_{\text{вз}}$ — расстояние взаимодействия между атомом О или Н функциональной группы и атомом металла, $E_{\text{вз}}$ — соответствующая энергия взаимодействия.				

**Сравнительный анализ
взаимодействия щелочных металлов
с краевыми атомами кислорода
и водорода функциональных групп,
модифицирующих углеродные
нанотрубки**

Проанализированы механизмы присоединения функциональных групп (карбоксильной, аминной и нитрогруппы) к границе однослойного углеродного ахирального тубулена, обладающего полупроводниковым типом проводимости [14, 15]. Применена модель полубесконечного молекулярного кластера и расчетные схемы MNDO и DFT. Для определения бесконечности одного края оборванные связи на границе насыщались псевдоатомами водорода, а к другому краю присоединялись группы —COOH , —NH_2 , —NO_2 (рис. 1).

Оказалось, что при модификации нитрогруппой происходит перенос элек-

тронной плотности от функциональной группы к нанотрубке, который изменяет число носителей заряда в УНТ и обеспечивает возникновение проводимости в системе. Этот результат аналогичен полученным ранее результатам [14, 15] для нанотрубок, модифицированных карбоксильной и аминной группами.

Механизм взаимодействия атомов натрия, калия и лития с гранично-функционализированными однослойными нанотрубками был реализован путем

построения модели пошагового приближения атомов или ионов металлов к атомам водорода и кислорода, принадлежащим функциональным группам, расположенным на границе УНТ. В результате выполненных расчетов были построены энергетические кривые взаимодействий и определены некоторые основные характеристики процесса присоединения атомов Na, K, Li к краевым атомам модифицирующих групп, которые приведены в табл. 1.

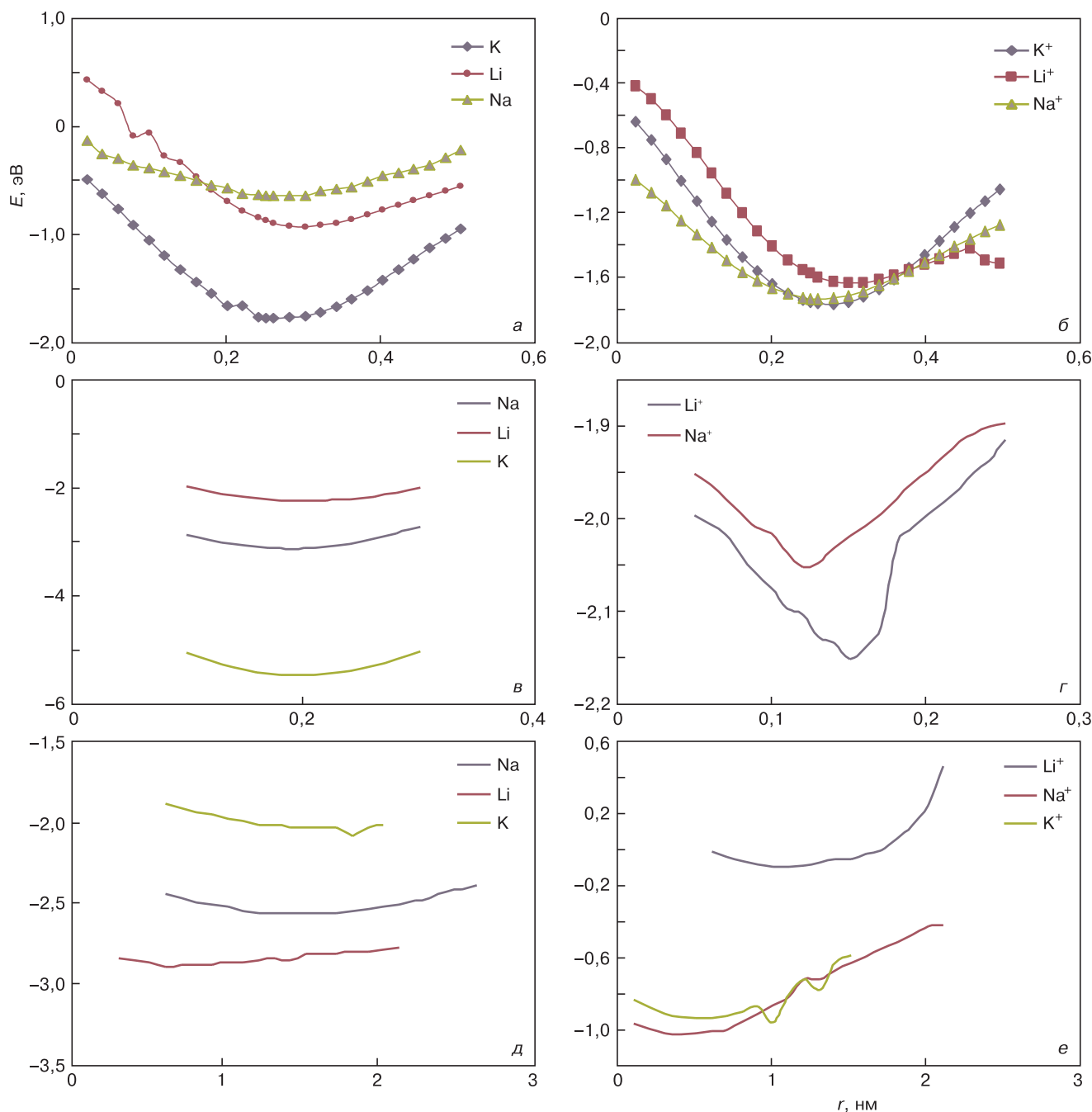


Рис. 2. Энергетические кривые взаимодействия между атомами (или ионами) металла и гранично-модифицированной нанотрубчатой структурой:
а, б — для группы —COOH; в, г — для группы —NH₂; д, е — для группы —NO₂.
Точка 0 соответствует точке, условно расположенной под атомом Н карбоксильной группы, а также одним из атомов Н аминной группы и атомом О нитрогруппы

Fig. 2. Energy parameters of interaction between metal atoms (ions) and boundary-modified nanotube structure:

(а and б) —COOH group, (в and г) —NH₂ group and (д and е) —NO₂ group.

The point 0 is the arbitrary point located under the H atom of the carboxyl group as well as one of the H atoms of the amino group or the O atom of the nitril group

Сравнительный анализ результатов показал, что наиболее активно взаимодействует со всеми атомами выбранных металлов УНТ, модифицированная карбоксильной группой. При этом энергетически более выгодным является взаимодействие атома металла с атомом кислорода группы. Для всех построенных наносистем между атомами функциональной группы и выбранными атомами металлов реализуется слабое ван-дер-ваальсово взаимодействие. Это определяется довольно большими расстояниями, соответствующими минимуму на энергетических кривых, иллюстрирующих процессы взаимодействия. Это доказывает устойчивость такого сенсорного зонда на основе модифицированных функциональными группами нанотрубок в процессе его многократного использования: разрушение зонда, к которому могло бы привести образование химической связи с выбранными атомами щелочных металлов, не произойдет. Кроме того, электронная плотность переносится от атомов металлов к атомам гранично-модифицированной зондовой системы, что увеличивает количество носителей в ней и определяет изменение ее электрических свойств при взаимодействии с идентифицируемыми атомами, которые могут быть зафиксированы сенсорной системой.

Сравнительный анализ сенсорной активности модифицированных нанотубулярных систем

Были проведены исследования сенсорной активности УНТ, модифицированных функциональными группами, заключающиеся в моделировании процесса сканирования произвольной поверхности, содержащей атомы или ионы выбранных щелочных металлов натрия, лития и калия. Атом (или ион) пошагово приближался к гранично-модифицированной нанотубулярной системе вдоль прямой, параллель-

ной границе нанотрубки, проходящей на расстоянии взаимодействия. Расстояние взаимодействия устанавливали при изучении взаимодействия модифицированной зондовой системы с атомами металлов. В результате выполненных расчетов были построены энергетические кривые, иллюстрирующие процесс сканирования (рис. 2). Результат сенсорного взаимодействия подтверждается минимумом на кривой, характерным для всех рассмотренных функционализированных зондовых наносистем в отношении всех выбранных металлов. В табл. 2 приведены рассчитанные основные характеристики процесса.

Сравнительный анализ результатов показал, что УНТ, гранично-модифицированные выбранными функциональными карбоксильной, аминной и нитрогруппами, становятся химически чувствительными к выбранным металлам: калию, натрию и литию. Однако наибольшей сенсорной активностью обладают наносистемы, функционализированные аминогруппой: энергии сенсорного взаимодействия данной зондовой системы в отношении рассмотренных атомов и ионов щелочных металлов максимальны.

Заключение

Доказана возможность создания высокочувствительного сенсора на основе наиболее перспективного на сегодняшний день наноматериала — УНТ, гранично-модифицированной химически активными функциональными карбоксильной, аминной и нитрогруппами. Установлено, что наиболее чувствительным сенсором в отношении щелочных металлов калия, натрия и лития является нанотрубка, модифицированная аминогруппой. Анализ характеристик взаимодействия между гранично-модифицированной нанотубулярной системой и выбранными атомами (ионами) доказал возможность многократного использования сенсора без

Таблица 2

Некоторые характеристики процесса сканирования поверхности, содержащей атомы (ионы) натрия, калия, лития, зондом на основе УНТ, гранично-модифицированной карбоксильной, аминной и нитрогруппами
[Parameters of surface scanning for surface containing sodium, potassium or lithium atoms (ions) by a probe made from a carbon nanotube with the boundary modified by carboxyl, amino or nitril groups]

Атом/ион	$r_{с.вз}$, нм	$E_{с.вз}$, эВ	$r_{с.вз}$, нм	$E_{с.вз}$, эВ	$r_{с.вз}$, нм	$E_{с.вз}$, эВ
Группа — COOH			Группа — NH ₂		Группа — NO ₂	
Na	0,30	-0,64	0,19	-3,12	0,12	-2,87
K	0,25	-1,77	0,20	-5,47	0,22	-2,09
Li	0,30	-0,93	0,20	-2,25	0,17	-2,56
Na ⁺	0,26	-1,73	0,12	-2,05	0,11	-0,10
K ⁺	0,28	-1,76	0,14	-5,54	0,14	-0,96
Li ⁺	0,30	-1,63	0,15	-2,15	0,15	-0,10

Обозначения: $r_{с.вз}$ — расстояние сенсорного взаимодействия; $E_{с.вз}$ — энергия сенсорного взаимодействия.

его разрушения. Присутствие металлов может быть зафиксировано падением потенциала в сконструированной сенсорной системе, величина которого будет соответствовать энергии взаимодействия гранично-модифицированной нанотубулярной системы и металла. Созданные таким образом сенсоры будут обладать выраженной селективностью и реагировать на наличие сверхмалых количеств веществ, в том числе металлов, что открывает перспективы их использования в химии, биологии, медицине и т. д.

Библиографический список

1. Дьячков, П. Н. Электронные свойства и применение нанотрубок / П. Н. Дьячков. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2014. – 488 с.
2. Запорожкова, И. В. Строение, свойства и перспективы использования нанотубулярных материалов / И. В. Запорожкова // Нанотехника. – 2005. – № 4. – С. 42–54.
3. Елецкий, А. В. Сорбционные свойства углеродных наноструктур / А. В. Елецкий // УФН. – 2004. – Т. 174, № 11. – С. 1191–1231. DOI: 10.3367/UFN.0174.200411c.1191
4. Ахмадишина, К. Ф. Гибкие биологические сенсоры на основе пленок углеродных нанотрубок / К. Ф. Ахмадишина, И. И. Бобринский, И. А. Комаров, А. М. Маловичко, В. К. Неволин, В. А. Петухов, А. В. Головин, А. О. Залевский // Российские нанотехнологии. – 2013. – Т. 8, № 11–12. – С. 35–39.
5. Sun, G. Electrochemical chlorine sensor with multi-walled carbon nanotubes as electrocatalysts / Gengzhi Sun, Shiwei Liu, Kaifeng Hua, Xiangyu Lv, Li Huang, Yujiang Wang // Electrochemistry Communications. – 2007. – V. 9, iss. 9. – P. 2436–2440. DOI: 10.1016/j.elecom.2007.07.015.
6. Piloto, C. Room temperature gas sensing properties of ultrathin carbon nanotube films by surfactant-free dip coating / C. Piloto, F. Mirri, E. A. Bengio, M. Notarianni, B. Gupta, M. Shafiei, M. Pasquali, N. Motta // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2016. – V. 227. – P. 128–134. DOI: 10.1016/j.snb.2015.12.051
7. Chopra, S. Carbon-nanotube-based resonant-circuit sensor for ammonia / S. Chopra, A. Pham, J. Gaillard, A. Parker, A. M. Rao // Appl. Phys. Lett. – 2002. – V. 80, iss. 24. – P. 4632–4634. DOI: 10.1063/1.1486481
8. Ghosh, S. Carbon nanotube flow sensors / S. Ghosh, A. K. Sood, N. Kumar // Science. – 2003. – V. 299, iss. 5609. – P. 1042–1044. DOI: 10.1126/science.1079080
9. Kim, S. N. Carbon nanotubes for electronic and electrochemical detection of biomolecules / S. N. Kim, J. F. Rusling, F. Papadimitrakopoulos // Adv. Mater. – 2007. – V. 19, iss. 20. – P. 3214–3228. DOI: 10.1002/adma.200700665
10. Cao, Q. Ultrathin films of single-walled carbon nanotubes for electronics and sensors: a review of fundamental and applied aspects / Q. Cao, J. A. Rogers // Adv. Mater. – 2009. – V. 21, iss. 1. – P. 29–53. DOI: 10.1002/adma.200801995
11. Hsu, H.-L. The synthesis, characterization of oxidized multi-walled carbon nanotubes, and application to surface acoustic wave quartz crystal gas sensor / H.-L. Hsu, J.-M. Jehng, Y. Sung, L.-C. Wang, S.-R. Yang // Materials Chemistry and Physics. – 2008. – V. 109, iss. 1. – P. 148–155. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2007.11.006
12. Wong, S. S. Covalently functionalized nanotubes as nanometer-sized probes in chemistry and biology / S. S. Wong, E. Joselevich, A. T. Woolley, C. L. Cheung, C. M. Lieber // Nature. – 1998. – V. 394. – P. 52–55. DOI: 10.1038/27873
13. Tran, T. H. The gas sensing properties of single-walled carbon nanotubes deposited on an aminosilane monolayer / T. H. Tran, J.-W. Lee, K. Lee, Y. D. Lee, B.-K. Ju // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2008. – V. 129, iss. 1. – P. 67–71. DOI: 10.1016/j.snb.2007.07.104
14. Zaporotzkova, I. V. Sensor activity of carbon nanotubes with a boundary functional group / I. V. Zaporotzkova, N. P. Polikarpova, D. E. Vil'keeva // Nanoscience and Nanotechnology Lett. – 2013. – V. 5, N 11. – P. 1169–1173. DOI: 10.1166/nnl.2013.1704
15. Polikarpova, N. P. About using carbon nanotubes with amino group modification as sensors / N. P. Polikarpova, I. V. Zaporotzkova, S. V. Boroznin, P. A. Zaporotzkova // Ж. nano-электрон. физ. – 2015. – Т. 7, № 4. – С. 04089–1–04089–3. URL: <http://essuir.sumdu.edu.ua/handle/123456789/44562>
16. Dewar, M. J. S. Ground states of molecules. 38. The MNDO method. Approximations and parameters / M. J. S. Dewar, W. Thiel // J. Amer. Chem. Soc. – 1977. – V. 99, N 15. – P. 4899–4907. DOI: 10.1021/ja00457a004
17. Dewar, M. J. S. A semiempirical model for the two-center repulsion integrals in the NDDO approximation / M. J. S. Dewar, W. Thiel // Theoret. Chim. Acta. – 1977. – V. 46, N 2. – P. 89–104. DOI: 10.1007/BF00548085
18. Kohn, W. Nobel lecture: Electronic structure of matter-wave functions and density functionals / W. Kohn // Rev. Mod. Phys. – 1999. – V. 71, iss. 5. – P. 1253–1266. DOI: 10.1103/RevModPhys.71.1253
19. Burke, K. Time-dependent density functional theory: past, present, and future / K. Burke, J. Werschnik, E. K. U. Gross // J. Chem. Phys. – 2005. – V. 123, iss. 6. – P. 062206–062214. DOI: 10.1063/1.1904586
20. Jones, R. O. The density functional formalism, its applications and prospects / R. O. Jones, O. Gunnarsson // Rev. Mod. Phys. – 1989. – V. 61, iss. 3. – P. 689–746. DOI: 10.1103/RevModPhys.61.689

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ № МК–8945.2016.8.

ISSN 1609–3577 Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoy tekhniki = Materials of Electronic Technics. 2016, vol. 19, no. 3, pp. 204–209.

Comparison of sensor activity in carbon nanotubes modified with functional groups

N. P. Boroznina¹, I. V. Zaporotzkova¹

¹Volgograd State University, 100 Universitetskii Prospekt, Volgograd 400062, Russia

Abstract. This article presents a theoretical study of sensor activity of nanosystems based on carbon nanotubes modified with functional groups (carboxyl, aminogen, nitrogroup) for some metal atoms and ions. Calculations have been performed within the frameworks of a molecular cluster model with the use of the semiempirical MNDO method and the density functional theory DFT. The mechanism of functional group binding to the open border of single-walled zigzag carbon nanotubes leading to the formation of chemically active sensors on their basis has been investigated. Main geometric and electron energy characteristics of the resultant systems have been defined. Interaction of the sensors so synthesized with atoms and

ions of some metals, e.g. potassium, sodium and lithium, has been analyzed.

Keywords: carbon nanotubes, sensor properties, quantum chemical calculations, semiconducting, functional group

References

1. Dyachkov P. N. *Elektronnyye svoystva i primeneniye nanotrubok* [Electronic properties and application of carbon nanotubes]. Moscow: BINOM, 2014. 488 p. (In Russ.)
2. Zaporotzkaya I. V. Nanotube-based materials: structure, properties and applications. *Nanotekhnika = Nanotechnics*. 2005, no. 4, pp. 42–54. (In Russ.)
3. Eletsii A. V. Sorption properties of carbon nanostructures. *Physics–Uspekhi*, 2004, vol. 47, no. 11, pp. 1119–1154. DOI: 10.1070/PU2004v047n11ABEH002017

Natalya P. Boroznina¹ — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Associated Professor (polikarpova.natalya@volsu.ru); **Irina V. Zaporotzkova¹** — Dr. Sci. (Phys.–Math.), Professor, Director of the Institute of Priority Technologies (irinazaporotzkova@gmail.com)

4. Akhmadishina K. F., Bobrinetskii I. I., Komarov I. A., Malovichko A. M., Nevolin V. K., Petukhov V. A., Golovin A. V., Zalevskii A. O. Flexible biological sensors based on carbon nanotube films. *Nanotechnologies in Russia*, 2013, vol. 8, no. 11–12, pp. 721–726. DOI: 10.1134/S1995078013060025
5. Gengzhi Sun, Shiwei Liu, Kaifeng Hua, Xiangyu Lv, Li Huang, Yujiang Wang. Electrochemical chlorine sensor with multi-walled carbon nanotubes as electrocatalysts. *Electrochemistry Communications*, 2007. vol. 9, no. 9, pp. 2436–2440. DOI: 10.1016/j.elecom.2007.07.015
6. Piloto C., Mirri F., Bengio E. A., Notarianni M., Gupta B., Shafiei M., Pasquali M., Motta N. Room temperature gas sensing properties of ultrathin carbon nanotube films by surfactant-free dip coating. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, vol. 227, pp. 128–134. DOI: 10.1016/j.snb.2015.12.051
7. Chopra S., Pham A., Gaillard J., Parker A., Rao A. M. Carbon-nanotube-based resonant-circuit sensor for ammonia. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, vol. 80, no. 24, pp. 4632–4634. DOI: 10.1063/1.1486481
8. Ghosh S., Sood A. K., Kumar N. Carbon nanotube flow sensors. *Science*, 2003, vol. 299, no. 5609, pp. 1042–1044. DOI: 10.1126/science.1079080
9. Kim S. N., Rusling J. F., Papadimitraopoulos F. Carbon nanotubes for electronic and electrochemical detection of biomolecules. *Adv. Mater.*, 2007, vol. 19, no. 20, pp. 3214–3228. DOI: 10.1002/adma.200700665
10. Cao Q., Rogers J. A. Ultrathin films of single-walled carbon nanotubes for electronics and sensors: a review of fundamental and applied aspects. *Adv. Mater.*, 2009, vol. 21, no. 1, pp. 29–53. DOI: 10.1002/adma.200801995
11. Hao-Lin Hsu, Jih-Mirn Jehng, Yuh Sung, Li-Chun Wang, Sang-Ren Yang. The synthesis, characterization of oxidized multi-walled carbon nanotubes, and application to surface acoustic wave quartz crystal gas sensor. *Mater. Chem. Phys.*, 2008, vol. 109, no. 1, pp. 148–155. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2007.11.006
12. Wong S. S., Josevlevich E., Wooley A. T., Cheung C. L., Lieber C. M. Covalently functionalized nanotubes as nanometer-sized probes in chemistry and biology. *Nature*. 1998, vol. 394, pp. 52–55. DOI: 10.1038/27873
13. Thu Hong Tran, Jin-Woo Lee, Kyongsoo Lee, Yang Doo Lee, Byeong-Kwon Ju. The gas sensing properties of single-walled carbon nanotubes deposited on an aminosilane monolayer. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2008, vol. 129, no. 1, pp. 67–71. DOI: 10.1016/j.snb.2007.07.104
14. Zaporotskova I. V., Polikarpova N. P., Vil'keeva D. E. Sensor activity of carbon nanotubes with a boundary functional group. *Nanoscience and Nanotechnology Lett.*, 2013, vol. 5, no. 11, pp. 1169–1173. DOI: 10.1166/nnl.2013.1704
15. Polikarpova N. P., Zaporotskova I. V., Boroznin S. V., Zaporotskov P. A. About using carbon nanotubes with amino group modification as sensors. *J. Nano-Electron. Phys.*, 2015, vol. 7, no. 4, pp. 04089–1–04089–3. URL: <http://essuir.sumdu.edu.ua/handle/123456789/44562>
16. Dewar M. J. S., Thiel W. Ground states of molecules. 38. The MNDO method. Approximations and parameters. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1977, vol. 99, no. 15, pp. 4899–4907. DOI: 10.1021/ja00457a004
17. Dewar M. J. S., Thiel W. A semiempirical model for the two-center repulsion integrals in the NDDO approximation. *Theoret. Chem. Acta*, 1977, vol. 46, no. 2, pp. 89–104. DOI: 10.1007/BF00548085
18. Kohn W. Nobel lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals. *Rev. Mod. Phys.*, 1999, vol. 71, no. 5, pp. 1253–1266. DOI: 10.1103/RevModPhys.71.1253
19. Burke K., Werschnik J., Gross E. K. U. Time-dependent density functional theory: past, present, and future. *J. Chem. Phys.*, 2005, vol. 123, no. 6, pp. 062206–062214. DOI: 10.1063/1.1904586
20. Jones R. O., Gunnarsson O. The density functional formalism, its applications and prospects. *Rev. Mod. Phys.*, 1989, vol. 61, no. 3, pp. 689–746. DOI: 10.1103/RevModPhys.61.689

Acknowledgements. The work was performed with support of RF President Grant No. MK-8945.2016.8.

* * *